

La Série $M^I M^{III}(XO_4)_2 \cdot nH_2O$: Structure Cristalline de $KFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$, Nouveau Type dans la Série des Chromates des Fer Dihydratés

PAR PIERRE GRAVEREAU ET ANTOINE HARDY

Laboratoire de Cristallographie Minérale, Groupe de Recherche de Chimie-Physique de la Combustion,
Université de Poitiers, 40 av. Recteur Pineau, 86 Poitiers, France

(Reçu le 21 février 1972)

$KFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/m$. Lattice parameters are $a = 10.857$, $b = 5.505$, $c = 10.374$ Å, $\beta = 137.87^\circ$; $Z = 2$. The structure has been refined by a new method using Estimation Optimal Algorithm (Tournarie, M. & Hardy, A. C.R. Acad. Sci. Paris, Série B. (1972). 274, 128). The method of minimizing is a simplex one. The final R value for the 360 observed reflexions is 0.113. The $(FeO_4 \cdot 2H_2O)$ octahedra are linked by (CrO_4) tetrahedra to form $n[Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$ chains parallel to the b axis. These chains are held together by the potassium ions. In the $M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ family, $KFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ is the most symmetrical structure type; $NaFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$, which crystallizes in the space group $C2/c$, is the less symmetrical one. Actually these are the only known types for compounds of general formula $M^I M^{III}(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Introduction

L'étude chimique des chromates de fer de formulation générale $M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot nH_2O$ a été entreprise par Bonnin, Hardy & Lecerf (1968) (M^I est un cation monovalent, n est le degré d'hydratation). Nous en effectuons l'étude structurale. Déjà nous avons déterminé la structure de $NaFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Hardy & Graveraeu, 1970) et de $NH_4Fe(CrO_4)_2 \cdot \beta$ (Hardy & Gaboriaud, 1972). Ce mémoire expose la détermination de la structure cristalline du chromate de fer et de potassium dihydraté et situe ce nouveau type dans la série des composés $M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ pour laquelle M^I est Na^+ , K^+ , Tl^+ ou NH_4^+ .

La structure de $NaFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ est, à notre connaissance, le premier type structural pour les composés $M^I M^{III}(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Il se décrit de façon simple à partir des environnements octaédrique du fer $[FeO_4 \cdot (H_2O)_2]$ et tétraédrique du chrome (CrO_4) . Les octaèdres sont reliés entre eux par les tétraèdres de façon à constituer des chaînes $n[Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$, parallèles à la direction $[010]$. Les chaînes ainsi constituées sont reliées entre elles par les ions Na^+ dont la coordination est 8.

Données expérimentales

Des monocristaux du composé du potassium ont été préparés par Bonnin (1970) à partir d'un système constitué de:

$$\begin{aligned} K_2O &= 1,62\% ; Fe_2O_3 = 2,75\% ; \\ CrO_3 &= 24,05\% ; H_2O = 71,58\% \end{aligned}$$

et réalisé à l'aide d'une solution de chromate ferrique et de $K_2Cr_2O_7$. Il faut plusieurs semaines pour que ce système, peu différent des solutions saturées à cette température, laisse déposer des cristaux. C'est un composé rouge translucide.

La symétrie est monoclinique. Les monocristaux s'inscrivent dans un parallélépipède droit d'environ 0,1 mm de longueur d'arête et dont la hauteur est parallèle à la direction $[010]$; les faces développées en zone avec cette hauteur sont parallèles aux plans $\{10\bar{1}\}$ et $\{20\bar{1}\}$. Aucun clivage particulier n'est observé.

Les valeurs de paramètres ont été affinées à partir d'un ensemble de 28 taches les plus précises $[20(h0l)]$; 8 $(hk\bar{h})$ observées sur les strates équatoriales de diagrammes de cristal tournant autour des axes $[010]$ et $[101]$. Nous avons utilisé le programme d'affinement statistique *SPSRM*. 379 de Bibian & Tournarie (1966). La densité a été mesurée par picnométrie dans le bromobenzène (Bonnin, 1970). Les résultats sont les suivants (les écarts types sont indiqués entre parenthèses):

$$\begin{aligned} a &= 10,857 (4) \text{ \AA} & V &= 416 \pm 1 \text{ \AA}^3 \\ b &= 5,505 (3) & Z &= 2 \\ c &= 10,374 (3) & d_o &= 2,88 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3} \\ \beta &= 137,87 (3)^\circ & d_x &= 2,90 \pm 0,01. \end{aligned}$$

Les règles d'existence des raies de diffraction ont été déterminées à partir de rétrigrammes de Rimsky. La seule règle mise en évidence est $h + k = 2n$ pour les plans (hkl) , règle conforme aux groupes spatiaux: $C2/m$ (C_{2h}^3), Cm (C_3^3) et $C2$ (C_2^3).

Unere première indication, en ce qui concerne le choix du groupe spatial, nous est fournie par l'étude de l'évolution des spectres infrarouges dans la série $M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Mellier, Graveraeu & Bonnin, 1972). On observe de façon nette la disparition du dédoublement des modes ν_2 et ν_4 (O-Cr-O) quand on passe du composé du sodium aux autres composés. L'apparition du dédoublement pour le spectre du sodium est conforme à la corrélation entre le groupe de site C_1 de l'entité (CrO_4) et le groupe facteur C_{2h} . Dans le chromate de potassium, pour lequel nous expliquerons plus loin que l'hypothèse structurale peut être extra-

polée de la structure connue de $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le chrome devra occuper un site C_s dans les groupes spatiaux $C2/m$ et Cm ou un site C_1 dans le groupe spatial $C2$. Or seules les corrélations du groupe de site C_s , avec les groupes facteurs C_{2h} et C_s , permettent d'expliquer la disparition du doublet. Le groupe spatial $C2$ est donc à exclure.

L'indétermination subsiste entre les groupes spatiaux $C2/m$ et Cm . L'hypothèse structurale signalée plus haut suggère de rechercher la structure dans un premier temps dans le groupe spatial centrosymétrique $C2/m$.

Les intensités des réflexions ont été mesurées à partir de rétigammes de Rinsky obtenus par la méthode dite 'à cône constant' et avec intégration. Le rayonnement utilisé est la raie $K\alpha$ de l'anticathode de molybdène (filtre au zirconium). Une série de rétigammes (hkl), ($k=0,5$) a été réalisée avec plusieurs temps de pose pour chaque plan réciproque 'photographié'. Le dépouillement a été fait visuellement à l'aide d'une échelle étalon. Un ensemble de 360 réflexions indépendantes a été ainsi obtenu sur 874 possibles. Les intensités observées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption ont été négligées ($\mu=49,3 \text{ cm}^{-1}$).

Résolution et affinement de la structure

Pour déterminer la structure cristalline de $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nous avons utilisé une hypothèse de départ déduite de la structure du composé sodé.

En effet, pour $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les règles générales d'existence des réflexions sont $h+k=2n$ (hkl) et $l=2n$ ($h0l$) caractéristiques du groupe spatial $C2/c$ dans lequel est décrite la structure. Cependant, en plus des extinctions systématiques, on observe un affaiblissement des réflexions (hkl) telles que $l+k=2n+1$. Si ces réflexions affaiblies étaient toutes rigoureusement éteintes, nous serions dans le même cas que pour le composé du potassium, la maille serait de volume moitié avec groupe spatial $C2/m$. Dans le réseau $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ le plan de glissement diagonal n fait donc également office de pseudo-miroir m . Pour passer d'un réseau à l'autre, nous avons fait le changement d'axes cristallins satisfaisant aux conditions classiques: le choix de l'origine est celui des *International Tables for X-ray Crystallography* (1952), b parallèle à l'axe

binaire, β supérieur à 90° et c inférieur à a . La Fig. 1. illustre le changement d'axes.

Dans le trièdre relatif au chromate de sodium, de

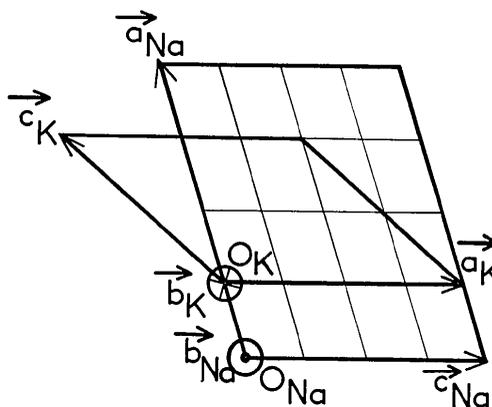


Fig. 1. Schéma de passage de la maille simple du composé potassique (groupe $C2/m$) à la maille double du composé sodique (groupe $C2/c$).

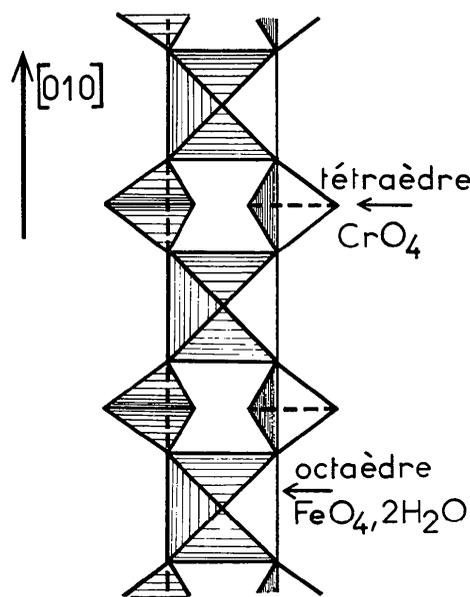


Fig. 2. Schéma d'une chaîne $n[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ parallèle à l'axe b .

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les écarts-types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients d'agitation thermique isotrope B sont indiqués en Å^2 .

		x	y	z	B
Fe	2(a)	0,0	0,0	0,0	1,12 (11)
Cr	4(i)	0,6839 (5)	0,0	0,2894 (5)	0,79 (8)
K^+	2(d)	0,0	0,5	0,5	2,02 (16)
O(1)	8(j)	0,6797 (16)	0,7394 (25)	0,1933 (18)	1,52 (22)
O(2)	4(i)	0,5103 (31)	0,0	0,2477 (34)	2,32 (40)
O(3)	4(i)	0,8724 (36)	0,0	0,5168 (39)	2,82 (44)
H_2O	4(i)	0,1229 (20)	0,0	0,9157 (22)	0,82 (25)

vecteurs de base a_{Na}, b_{Na}, c_{Na} , les composantes des vecteurs $a_K, b_K, c_K, O_{Na}O_K$ sont les suivantes :

$$a_K \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{Bmatrix}; \quad b_K \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix}; \quad c_K \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{Bmatrix}; \quad \overrightarrow{O_{Na}O_K} \begin{Bmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ 0 \end{Bmatrix}.$$

La transposition des coordonnées réduites correspondant à ce changement de vecteurs de base est alors la suivante :

$$x_K = x_{Na} + z_{Na} - \frac{1}{4}, \quad y_K = \frac{1}{4} - y_{Na} \quad \text{et} \quad z_K = 2x_{Na} - \frac{1}{2}.$$

Cette transposition et la substitution du pseudo-miroir par un véritable miroir nous fournit notre hypothèse structurale de départ.

Les premiers calculs ont été faits en attribuant à tous les atomes un coefficient d'agitation thermique isotrope moyen B égal à 1 \AA^2 .

Les facteurs de diffusion utilisés pour les ions K^+ ,

Fe^{3+} sont ceux calculés par Cromer & Waber (1964). Ceux de l'ion Cr^{6+} ont été obtenus par extrapolation à partir des valeurs indiquées pour les ions isoélectroniques. Pour l'ion O^{2-} , nous avons utilisé les valeurs calculées par Tokonami (1965). Ces facteurs ont été corrigés de la dispersion anormale. Les termes correctifs utilisés sont ceux indiqués dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Avec l'hypothèse de départ, on obtient, pour le coefficient de désaccord classique R ($R = \sum ||F_c| - kF_o| / \sum kF_o$), une valeur égale à 0.20: nous l'avons donc utilisée directement pour un affinement.

Dans le stade de l'affinement, nous avons utilisé une méthode originale appliquant l'algorithme optimal (Tournarie, 1969). Le mode de minimisation employé est un mode à simplexe adapté par Bibian (1965). La transcription pour utilisation sur ordinateur a été réalisée sous forme de programme *SPSRM 386*, actuellement chargé sur IBM 360-91 au C.E.N. de Saclay (C.E.A.) et IBM 360-75 au C.I.R.C.E. (C.N.R.S.).

Les valeurs des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique isotrope et des facteurs d'échelle des plans réciproques différenciés ont été affinées. La valeur terminale du facteur du désaccord est $R=0,113$ pour les 360 réflexions observées.

Une poursuite de l'affinement a alors été tentée dans le groupe non centrosymétrique Cm . Le nombre de variables est considérablement augmenté (38 coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique isotrope au lieu de 18). En effet le groupement ($FeO_4 \cdot 2H_2O$) passe de site C_{2h} en site C_s et le groupement (CrO_4) de site C_s en site C_1 . L'affinement se poursuit, mais il apparaît nettement que le minimum ainsi obtenu pour la fonction de coût minimisée (Tournarie & Hardy, 1972) est un minimum purement mathématique sans signification physique, dû simplement à l'augmentation du nombre de variables.

En effet, d'une part les coefficients d'agitation thermique prennent des valeurs aberrantes (anormalement grandes pour certains atomes - anormalement basses voire avec tendance à devenir négatives, pour d'autres), d'autre part le meilleur accord pour le critère d'évaluation est réalisé avec des intervalles d'incertitude uniformément élevés et accompagné d'une diminution du taux de l'information expérimentale au bénéfice des informations *a priori* (distances interatomiques). Notons, de plus, que ces intervalles d'incertitude n'excluent pas la solution déterminée dans le groupe spatial $C2/m$.

La structure de $KFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sera donc décrite

Tableau 2. Facteurs de structure calculés et observés

hkl	Fe	KFe															
001	0.00	0.00	002	0.00	0.00	003	0.00	0.00	004	0.00	0.00	005	0.00	0.00	006	0.00	0.00
010	0.00	0.00	011	0.00	0.00	012	0.00	0.00	013	0.00	0.00	014	0.00	0.00	015	0.00	0.00
020	0.00	0.00	021	0.00	0.00	022	0.00	0.00	023	0.00	0.00	024	0.00	0.00	025	0.00	0.00
030	0.00	0.00	031	0.00	0.00	032	0.00	0.00	033	0.00	0.00	034	0.00	0.00	035	0.00	0.00
040	0.00	0.00	041	0.00	0.00	042	0.00	0.00	043	0.00	0.00	044	0.00	0.00	045	0.00	0.00
050	0.00	0.00	051	0.00	0.00	052	0.00	0.00	053	0.00	0.00	054	0.00	0.00	055	0.00	0.00
060	0.00	0.00	061	0.00	0.00	062	0.00	0.00	063	0.00	0.00	064	0.00	0.00	065	0.00	0.00
070	0.00	0.00	071	0.00	0.00	072	0.00	0.00	073	0.00	0.00	074	0.00	0.00	075	0.00	0.00
080	0.00	0.00	081	0.00	0.00	082	0.00	0.00	083	0.00	0.00	084	0.00	0.00	085	0.00	0.00
090	0.00	0.00	091	0.00	0.00	092	0.00	0.00	093	0.00	0.00	094	0.00	0.00	095	0.00	0.00
100	0.00	0.00	101	0.00	0.00	102	0.00	0.00	103	0.00	0.00	104	0.00	0.00	105	0.00	0.00
110	0.00	0.00	111	0.00	0.00	112	0.00	0.00	113	0.00	0.00	114	0.00	0.00	115	0.00	0.00
120	0.00	0.00	121	0.00	0.00	122	0.00	0.00	123	0.00	0.00	124	0.00	0.00	125	0.00	0.00
130	0.00	0.00	131	0.00	0.00	132	0.00	0.00	133	0.00	0.00	134	0.00	0.00	135	0.00	0.00
140	0.00	0.00	141	0.00	0.00	142	0.00	0.00	143	0.00	0.00	144	0.00	0.00	145	0.00	0.00
150	0.00	0.00	151	0.00	0.00	152	0.00	0.00	153	0.00	0.00	154	0.00	0.00	155	0.00	0.00
160	0.00	0.00	161	0.00	0.00	162	0.00	0.00	163	0.00	0.00	164	0.00	0.00	165	0.00	0.00
170	0.00	0.00	171	0.00	0.00	172	0.00	0.00	173	0.00	0.00	174	0.00	0.00	175	0.00	0.00
180	0.00	0.00	181	0.00	0.00	182	0.00	0.00	183	0.00	0.00	184	0.00	0.00	185	0.00	0.00
190	0.00	0.00	191	0.00	0.00	192	0.00	0.00	193	0.00	0.00	194	0.00	0.00	195	0.00	0.00
200	0.00	0.00	201	0.00	0.00	202	0.00	0.00	203	0.00	0.00	204	0.00	0.00	205	0.00	0.00

Tableau 3. Distances et angles

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

4 Fe'-O(1)	1,940 (18) Å	O(1)-Fe'-O(1')	85,7 (1,1)°
2 Fe'-H ₂ O'	2,069 (22)	H ₂ O'-Fe'-O(1)	88,2 (0,8)
2 Cr-O(1)	1,730 (20)	O(2)-Cr-O(3)	111,1 (1,9)
1 Cr-O(2)	1,590 (35)	O(2)-Cr-O(1)	108,9 (1,4)
1 Cr-O(3)	1,610 (40)	O(3)-Cr-O(1)	107,8 (1,6)
		O(1)-Cr-O(1')	112,2 (1,2)
4 K'-O(1)	2,746 (18)		
4 K'-O(3)	3,146 (40)		
2 K'-O(2)	2,703 (35)		
H ₂ O-H ₂ O'	3,332 (22)		
H ₂ O'-O(1)	2,790 (30)		
H ₂ O-O(3')	2,798 (45)		

Tableau 4. Caractéristiques cristallographiques de divers composés dans la série $M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$

M^I	Type structural (Groupe d'espace)	a	b	c	β	d_x	d_{exp}	Z
Na	Type Na ($C2/c$)	14,247 Å	5,425 Å	10,689 Å	109,30°	2,96	2,97	4
K	Type K	10,857	5,505	10,374	137,87	2,90	2,88	2
Tl	($C2/m$)	10,838	5,54	10,373	137,4	4,16	4,14	2
NH ₄		10,96	5,54	10,45	137,4	2,64	2,61	2

dans le groupe centrosymétrique $C2/m$. Les valeurs finales des coordonnées réduites atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope, ainsi que les écarts-types correspondants sont groupés dans le Tableau 1. Le Tableau 2 donne les facteurs de structures observés et calculés.

Discussion

L'édifice cristallin

L'édifice cristallin se décrit de façon simple à partir de l'environnement tétraédrique du chrome (CrO_4) et de l'environnement octaédrique du fer ($FeO_4 \cdot 2H_2O$). Les octaèdres sont reliés entre eux par les tétraèdres de façon à constituer des chaînes $n[Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$, parallèles à la direction $[010]$ (Fig. 2). Un octaèdre partage 4 de ses sommets (occupés par l'oxygène) avec 4 tétraèdres (les 2 autres sommets sont occupés par les molécules d'eau). Un tétraèdre partage 2 de ses sommets avec 2 octaèdres consécutifs dans la direction $[010]$. Les atomes d'oxygène concernés seront dits 'communs'. Les deux autres atomes d'oxygène non partagés du tétraèdre seront dits 'libres'.

Les chaînes $n[Fe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$, ainsi constituées, sont reliées entre elles par les ions K^+ . L'environnement de l'ion K^+ est de dix atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,70 et 3,15 Å (Tableau 3). La Fig. 3 représente une vue de l'édifice cristallin suivant la direction $[010]$. L'environnement du potassium y est indiqué en pointillé.

Environnement octaédrique du fer

Cet environnement a été schématisé sur la Fig. 4. La direction de la liaison $Fe'-H_2O'$ s'écarte quelque peu de la direction de la normale $n'-Fe'-n$ au plan $O(1)-Fe'-O(1')$. Mais l'écart le plus important, avec l'octaèdre régulier, réside dans la faible valeur de l'angle $O(1)-Fe'-O(1')$ ($85,7^\circ$).

Il y a un 'écrasement' de l'octaèdre dans la direction $[010]$, phénomène également observé dans la structure du composé du sodium (Hardy & Gravereau, 1970). Les valeurs des distances $Fe-O$ (1,94 Å) et $Fe-H_2O$ (2,07 Å) sont en bon accord avec celles généralement trouvées.

Environnement tétraédrique du chrome

Dans cet environnement, nous avons distingué les oxygènes 'communs' $[O(1)$ et $O(1')]$ des oxygènes 'libres' $[O(2)$ et $O(3)]$ (Fig. 5). Comme dans le cas du composé du sodium, cette distinction s'avère justifiée par la valeur des distances $Cr-O$ 'commun' (1,73 Å) supérieure à la valeur moyenne des distances $Cr-O$ 'libre' (1,60 Å). La dispersion angulaire (Tableau 3) peut être considérée comme faible par rapport à la valeur idéale de $109^\circ 28'$ (hybridation d^3s du chrome Cr^{6+}).

Environnement des molécules d'eau

L'étude de l'environnement des molécules d'eau a

pour objet l'éventualité d'une liaison hydrogène. Entre molécules d'eau, une telle liaison est exclue par la distance H_2O-H_2O' (3,33 Å) très supérieure à la distance $O-O$ généralement admise pour la liaison hydrogène (2,5 Å). Par contre, les distances molécules d'eau-oxygène $H_2O-O(4)$, $H_2O-O(3')$ ne permettent pas de conclure

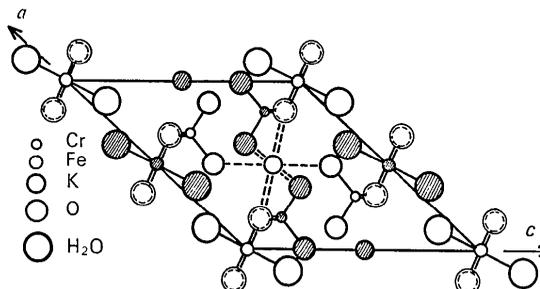


Fig. 3. $KFe(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ - vue de l'édifice cristallin suivant la direction $[010]$. Les hachures représentent les atomes entre $y=b/2$ et b .

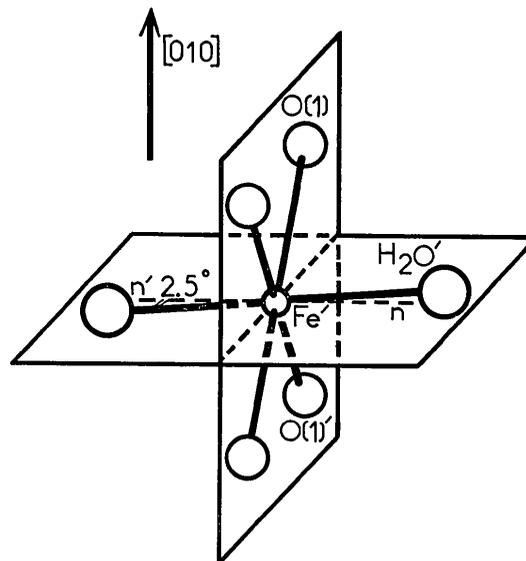


Fig. 4. Environnement octaédrique du fer.

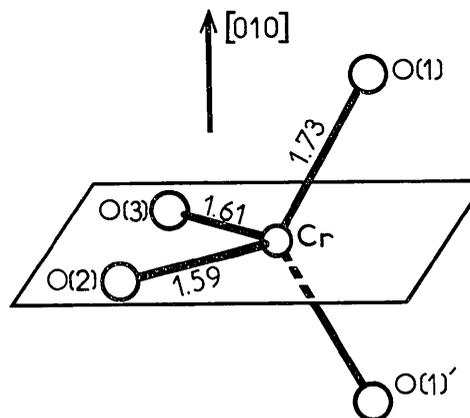


Fig. 5. Environnement tétraédrique du chrome.

(Tableau 3); cependant dans l'étude infra-rouge menée parallèlement, un déplacement faible de la fréquence de vibration de valence de O-H a été observé et la présence de liaisons hydrogène importantes est ainsi exclue.

Conclusion

Les études radiocristallographiques et infra-rouges entreprises parallèlement font apparaître dans la série $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ l'existence d'un seul motif structural, la chaîne $n[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$, mais de symétrie plus ou moins grande suivant M^I . Deux types structuraux ont été déterminés: le type potassium, le plus symétrique, correspondant aux éléments monovalents M^I de grand rayon ionique ($M^I = \text{K}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) et le type sodium, moins symétrique où M^I a un petit rayon ionique ($M^I = \text{Na}$). Le Tableau 4 indique les caractéristiques cristallographiques des divers composés dont nous disposons.

Les calculs nécessaires à ce travail ont été effectués au C.I.R.C.E. (C.N.R.S.).

Références

- BIBIAN, F. (1965). Colloque sur les calculs cristallographiques, Grenoble.
 BIBIAN, F. & TOURNARIE, M. (1966). Rapport S.P.S.R.M. n° 31, C.E.A.
 BONNIN, A. (1970). Thèse, Rennes.
 BONNIN, A., HARDY, A. & LECERF, A. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **266**, 1227.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-3056.
 HARDY, A. & GRAVEREAU, P. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **271**, 1304.
 HARDY, A. & GABORIAUD, F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2329.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I, p. 95. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 215. Birmingham: Kynoch Press.
 MELLIER, A., GRAVEREAU, P. & BONNIN, A. (1972). *J. Chim. Phys.* A paraître.
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
 TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys. Radium*. **30**, 737.
 TOURNARIE, M. & HARDY, A. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Série B*, **274**, 128.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2337

Formulas for the Cosine Seminvariants, $\cos(\varphi_1 + \varphi_2)^*$

BY HERBERT HAUPTMAN

Medical Foundation of Buffalo, 73 High Street, Buffalo, New York 14203, U.S.A.

(Received 22 November 1971)

Expressions for the cosines of those structure seminvariants, $\varphi_1 + \varphi_2$, which are linear combinations of two phases, are found in terms of the observed magnitudes, $|E|$, of the normalized structure factors. These formulas have found important application in some recent crystal structure determinations.

1. Introduction

Explicit formulas for the cosines of single phases which are structure seminvariants (the so-called \sum_1 formulas) were first found almost twenty years ago (Hauptman & Karle, 1953). Again, expressions for the cosines of those invariants which are linear combinations of three phases were obtained some fifteen years ago (Hauptman & Karle, 1957; Vaughan, 1958). However, despite the fact that the space-group dependent linear combinations of two phases which are structure seminvariants have been known since 1953 (Hauptman & Karle), explicit formulas for their cosines in terms of the magnitudes of the normalized structure factors

have been discovered only recently (Hauptman, 1971). A brief sketch of the derivation is presented here only for the space group $P2$. Analogous formulas and generalizations in the space groups $P2_1$ and $P2_12_12_1$ are merely quoted.

2. Space group $P2$

In the space group $P2$, $\varphi_{h_1k_1l_1} + \varphi_{h_2k_2l_2}$ is a structure seminvariant (or invariant) if and only if $h_1 + h_2$ and $l_1 + l_2$ are both even and $k_1 + k_2$ is zero. Only the special case that $k_1 = k_2 = 0$ is considered here although the more general case is readily treated in the same way.

If there are N identical atoms in the unit cell then the normalized structure factor E_{hkl} is defined by means of

$$E_{hkl} = \frac{2}{N^{1/2}} \sum_{\mu=1}^{N/2} \cos 2\pi(hx_{\mu} + lz_{\mu}) \exp(2\piiky_{\mu}) \quad (2.1)$$

* Presented at the Ames Meeting of the American Crystallographic Association, August 15-20, 1971; Abstract E1.